

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-128833

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

(51)Int.Cl.

B05D 7/24

B05D 7/24

B05D 1/36

B32B 27/36

B32B 27/38

(21)Application number : 10-241391

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : SENOO SHINJI

ODA HIROSHI

KAMIMURA KAZUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 09247932 Priority date : 27.08.1997 Priority country : JP

(54) METHOD OF FORMING COATING FILM AND COATING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a coating film with a short coating process by which a coating film having good corrosion resistance, weather resistance, chipping resistance and film appearance can be formed, and to provide a coating film having excellent corrosion resistance, weather resistance, chipping resistance and film appearance.

SOLUTION: By this method, an epoxy resin powder coating material (A) is applied by electrostatic coating on a base body surface and subjected to half baking, further a polyester resin powder coating material (B) is applied by electrostatic coating. Then the unhardened films are heated at one time to form a coating film. The ratio of gelling times of the epoxy resin powder coating material (A) to the polyester resin powder coating material (B) at 180° C satisfies [gelling time of the epoxy resin powder coating material (A)]/[gelling time of the polyester resin powder coating material (B)]= 1/1 to 1/5. The gelling time of the epoxy resin powder coating material (A) at 180° C is 40 to 400 sec, while the gelling time of the polyester resin powder coating material (B) at 180° C is ≤500 sec.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-128833

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F 1		
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 V	
			3 0 2 U	
	3 0 1		3 0 1 A	
1/36		1/36	B	
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-241391	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月27日	(72) 発明者	妹尾 親治 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-247932	(72) 発明者	尾田 浩 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(32) 優先日	平9 (1997) 8月27日	(72) 発明者	上村 一喜 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 安富 康男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法及び塗膜

(57) 【要約】

【課題】 塗装工程が短く、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観のいずれもが良好である塗膜を形成することができる塗膜形成方法、並びに、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れた塗膜を提供する。

【解決手段】 基材表面に、エポキシ樹脂系粉体塗料

(A) を静電塗装し、ハーフベーク処理後、更にポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を静電塗装し、得られた未硬化膜を同時に加熱することにより塗膜を形成する塗膜形成方法であって、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) 及び上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、180℃におけるゲル化時間の比が〔エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) のゲル化時間〕／〔ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) のゲル化時間〕＝1／1～1／5であり、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) は、180℃におけるゲル化時間が40～400秒であり、かつ、上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、180℃におけるゲル化時間が500秒以下である塗膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に、エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) を静電塗装し、ハーフベーク処理後、更にポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を静電塗装し、得られた未硬化膜を同時に加熱することにより塗膜を形成する塗膜形成方法であって、前記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) 及び前記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、180℃におけるゲル化時間の比が〔エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) のゲル化時間〕／〔ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) のゲル化時間〕＝1／1～1／5 であり、前記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) は、180℃におけるゲル化時間が 40～400 秒であり、かつ、前記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、180℃におけるゲル化時間が 500 秒以下であることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項 2】 ハーフベーク処理は、75～140℃で 1～15 分の加熱である請求項 1 記載の塗膜形成方法。

【請求項 3】 エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) は、90%体積粒子径が 70 μm 以下である請求項 1 又は 2 記載の塗膜形成方法。

【請求項 4】 ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、体積平均粒子径が 5～30 μm である請求項 1、2 又は 3 記載の塗膜形成方法。

【請求項 5】 エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) は、フェノール硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料である請求項 1、2、3 又は 4 記載の塗膜形成方法。

【請求項 6】 ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) の静電塗装と、未硬化膜の同時加熱との間に、前記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を静電塗装して得られた層をハーフベーク処理した後、基材全体を電着塗装する工程を更に含む請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の塗膜形成方法。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の塗膜形成方法により形成されてなることを特徴とする塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗膜形成方法及びその塗膜に関し、特に、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れた塗膜を形成する塗膜形成方法及びこの塗膜形成方法により形成される塗膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 粉体塗料は、有機溶剤を含んでいないことから、環境汚染がなく、また、省資源化が可能であるので、地球環境に優しい塗料として近年注目されている。このため、溶剤型塗料に代わって粉体塗料が適用される分野が拡大しており、その使用量も増大しつつある。

【0003】 粉体塗料は、自動車車体、住宅用建材等のほか、ガードレール、道路標識等の道路資材の分野にも

使用されている。しかしながら、従来の粉体塗料では、これら屋外で使用する部材において必要とされる防食性、耐候性、耐チップング性、塗膜外観のすべての性能を満足させることができなかった。例えば、エポキシ樹脂系粉体塗料では、防食性や耐チップング性は充分であるものの、耐候性が不充分である。また、ポリエステル樹脂系粉体塗料やアクリル樹脂系粉体塗料では、耐候性は充分であるが、防食性や耐チップング性が不充分である。更に、エポキシポリエステル樹脂系粉体塗料は、これらの性能のいずれも充分に満足させることができない。

【0004】 そこで、性能が異なる 2 種以上の粉体塗料を用い、塗膜を複層にしてこれらの塗膜性能を向上させることが検討されている。ところで、粉体塗料の塗膜の形成は、通常、各塗装ごとに硬化する方式で行われており、例えば、2 層の塗膜を形成する場合には、いわゆる 2 コート 2 ベークで行われるのが一般的である。しかしながら、このような方法で複層化すると塗装工程が長くなるので、時間短縮や省資源化等を考慮して、2 種の塗料を塗装した後、同時に硬化させるいわゆる 2 コート 1 ベーク方式により塗膜の複層化を行うことが望まれている。

【0005】 しかしながら、2 コート 1 ベーク方式では、下層膜のフロー性を上層膜が阻害し、下層膜の粉体塗料粒子、特に粗大粒子が完全にフローせず、上層膜に薄膜部が生じたり、下層膜の粉体塗料が上層膜表面に現れる問題があり、塗膜外観を向上させることができなかった。

【0006】 特開平 6-304519 号公報には、エポキシ樹脂系粉体塗料を塗装してなる未硬化塗膜面にポリエステル樹脂系粉体塗料又はアクリル樹脂系粉体塗料を塗装し該両塗膜を同時に加熱硬化させて複層塗膜を形成する方法が開示されている。この方法では、下層の塗膜を形成する粉体塗料の表面張力よりも上層の塗膜を形成する粉体塗料の表面張力を小さくすることにより、耐チップング性、防食性、耐候性を向上させることができるとしている。しかしながら、この方法では、下層膜と上層膜との硬化速度の違いにより、内部応力の加わり方に違いが生じるため、塗膜の歪みや縮みが発生し、塗膜外観が低下する問題があった。

【0007】 また、2 コート 1 ベーク方式により粉体塗料の塗膜を形成する際に塗膜外観を向上させる方法として、特開平 6-256692 号公報には、上層膜及び下層膜を形成する各粉体塗料の、溶融状態での熱フロー性を規定し、そのフロー性が上層膜を形成する粉体塗料の方が大きくなるようにして、塗膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、上層膜の硬化時間が長くなりすぎるため、実用上の硬化時間内では硬化不充分となり、耐チップング性、耐候性、防食性が低下する問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、塗装工程が短く、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観のいずれもが良好である塗膜を形成することができる塗膜形成方法、並びに、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れた塗膜を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材表面に、エポキシ樹脂系粉体塗料（A）を静電塗装し、ハーフベーク処理後、更にポリエステル樹脂系粉体塗料（B）を静電塗装し、得られた未硬化膜を同時に加熱することにより塗膜を形成する塗膜形成方法であって、上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）及び上記ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）は、180℃におけるゲル化時間の比が

〔エポキシ樹脂系粉体塗料（A）のゲル化時間〕／〔ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）のゲル化時間〕＝1／1～1／5であり、上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、180℃におけるゲル化時間が40～400秒であり、かつ、上記ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）は、180℃におけるゲル化時間が500秒以下である塗膜形成方法である。以下に本発明を詳述する。

【0010】本発明の塗膜形成方法は、基材表面に、エポキシ樹脂系粉体塗料（A）を塗装し、ハーフベーク処理した後、更にその上に、ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）を塗装し、得られた未硬化膜を同時に加熱することにより、塗膜を形成する塗膜形成方法である。

【0011】本発明の塗膜形成方法が適用される基材としては特に限定されず、例えば、りん酸処理鋼板、亜鉛めっき鋼板、冷延鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板、りん酸亜鉛処理鋼板、りん酸鉄処理鋼板等の金属等を挙げることができる。これらは、そのまま使用してもよく、表面への錆止め塗料や電着塗料の塗布による下塗り塗膜の形成や、表面処理による処理膜の形成等の処理を行ったものを使用してもよい。これらの処理は、単独で行ってもよく、2種以上を併用してもよい。ただし、本発明の塗膜形成方法においては、上記基材表面に上記2種の粉体塗料を静電塗装するので、塗装性を考慮して、上記下塗り塗膜や処理膜の膜厚が薄いものが好ましい。

【0012】本発明の塗膜形成方法で使用される粉体塗料は、エポキシ樹脂系粉体塗料（A）及びポリエステル樹脂系粉体塗料（B）である。上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）及び上記ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）は、180℃におけるゲル化時間の比が〔エポキシ樹脂系粉体塗料（A）のゲル化時間〕／〔ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）のゲル化時間〕＝1／1～1／5である。上記ゲル化時間とは、JIS K 6909に規定されるものであり、ゾルがゲルになるまでに要する時間である。粉体樹脂のゲル化時間は、通常、180℃の鋼

板上に0.5gの試料を置き、ステンレス鋼のへらで直径約3cmの円状にかき広げ、約1秒1回の速度で繰り返し合わせ、上記試料とへらとの間に糸を引かなくなるまでの時間である。

【0013】上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）の180℃におけるゲル化時間に対する上記ポリエステル樹脂系粉体塗料（B）の180℃におけるゲル化時間の比が1未満であると、塗膜外観上、大きな歪みが発生し、また、耐チップング性も低下し、5を超えると、塗膜外観上、大きな縮みが発生し、耐チップング性も低下するので、上記範囲に限定される。

【0014】上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、180℃におけるゲル化時間が40～400秒である。40秒未満であると、塗膜外観上、粉体塗料が十分にフローせず、平滑性に劣り、400秒を超えると、塗膜の硬化時間が長くなりすぎて、実用上の硬化時間内では硬化不十分となり、耐チップング性、耐候性、防食性が劣り、好ましくないもので、上記範囲に限定される。

【0015】上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、90％体積粒子径が70μm以下であるものが好ましい。上記90％体積粒子径が70μmを超えると、粗大粒子が完全にフローせず、上層膜に薄膜部が生じたり、下層膜の粉体塗料が上層膜表面に現れブツとなり、塗膜外観が不十分となる。

【0016】ここで、上記90％体積粒子径とは、粒度分布において、全粒子のうち粒子径の小さい側から90％分に相当する粒子が含まれる領域にある最大の粒子径のことであり、例えば、90％体積粒子径がxμmであるものは、粒子径がxμmを超える粒子が全粒子の10％含まれていることを意味する。従って、上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）の90％体積粒子径が限定されると、その大きさ以上の体積粒子径を有する粒子の存在量は全粒子の10％となるため、上記エポキシ樹脂系粉体塗料中に含まれる体積粒子径の大きい粒子は、多くても全粒子の10％となり、加熱硬化の際に完全にフローしないような粗大粒子が多量に含まれることがない。なお、粒度分布が正規分布である場合には、上記90％体積粒子径が70μmであるものは、体積平均粒子径が35～50μmのものに相当する。

【0017】上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、体積平均粒子径が10～60μmが好ましい。10μm未満であると、粉体塗料の生産性が非常に悪く、また、粉体塗料の流動性が悪く、取り扱いが困難となり、60μmを超えると、粗大粒子が完全にフローせず、上層膜に薄膜部が生じたり、下層膜の粉体塗料が上層膜表面に現れブツとなり、塗膜外観が不良となる。

【0018】上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、熱硬化性粉体塗料であり、塗膜形成成分として、エポキシ樹脂及び硬化剤を含んでなるものである。上記エポキシ樹脂系粉体塗料（A）は、上記エポキシ樹脂、上記硬化

剤、及び、必要に応じて、硬化触媒、顔料、表面調整剤、アクリル樹脂、その他の添加剤を配合して混練すること等により得ることができる。

【0019】上記エポキシ樹脂としては特に限定されないが、分子内に2個以上のオキシラン基を有する化合物が好ましい。具体的には、例えば、グリシジルエステル樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応物等のグリシジルエーテル型樹脂、脂環式エポキシ樹脂、綿状脂肪族エポキシ樹脂、含臭素エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0020】上記エポキシ樹脂の硬化剤としては特に限定されず、例えば、フェノール性水酸基を有するエポキシ樹脂、アミン系硬化剤、ジシアンジアミド、イミダゾール類、イミダゾリン類等を挙げることができる。なかでも、フェノール性水酸基を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0021】本発明において、上述のようにして得られるエポキシ樹脂系粉体塗料(A)は、耐チップング性をより良好にすることができるので、フェノール硬化型エポキシ樹脂系粉体塗料であることが好ましい。

【0022】上記硬化触媒としては特に限定されず、例えば、すず系触媒、イミダゾール類、イミダゾリン類等を挙げることができる。上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、ベンガラ、酸化鉄、カーボンプラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料等の着色顔料；タルク、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、シリカ等の体質顔料等を挙げることができる。

【0023】上記表面調整剤としては特に限定されず、例えば、ジメチルシリコーン、メチルシリコーン、アクリルオリゴマー等を挙げることができる。その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、硬化促進剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料分散剤；ベンゾイン、ベンゾインに1〜3種の官能基が付加して得られる誘導体等のベンゾイン類等を挙げることができる。

【0024】本発明で使用されるポリエステル樹脂系粉体塗料(B)は、180℃におけるゲル化時間が500秒以下である。500秒を超えると、塗膜の硬化時間が長くなりすぎて、実用上の硬化時間内では硬化不十分となり、耐チップング性、耐候性、防食性が劣り、好ましくないため、上記範囲に限定される。

【0025】上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)は、体積平均粒子径が5〜30μmであることが好ましい。5μm未満であると、粉体塗料の生産性が低下し、また、粉体塗料の流動性が悪く、取り扱いも不便となり、30μmを超えると、塗膜の平滑性が低下するので、好ましくない。

【0026】上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)は、熱硬化性粉体塗料であり、塗膜形成成分として、ポ

リエステル樹脂及び硬化剤を含んでなるものである。上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)の製造は、上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)と同様に行うことができ、上記ポリエステル樹脂、上記硬化剤、及び、必要に応じて、硬化触媒、顔料、表面調整剤、アクリル樹脂、その他の添加剤を配合して混練すること等により上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)を得ることができる。

【0027】上記ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと、マレイン酸、テレフタル酸、インフタル酸、フタル酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、セバシン酸、β-オキシプロピオン酸等のカルボン酸とを常法により重合させたもの等を挙げることができる。上記ポリエステル樹脂の硬化剤としては特に限定されず、例えば、ブロックイソシアネート、アミノ樹脂等を挙げることができる。

【0028】本発明における塗膜形成方法は、基材表面に、上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)を静電塗装し、ハーフベーク処理後、更にその上に、上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)を静電塗装し、得られた未硬化膜を同時に加熱することによって、塗膜を形成する塗膜形成方法である。

【0029】本発明の塗膜形成方法で用いられるエポキシ樹脂系粉体塗料(A)は、基材表面に、防食性、耐チップング性の観点から、硬化膜厚が10〜70μm、特に10〜50μmとなるように塗装されることが好ましい。この塗装には、静電塗装方法が用いられ、公知の静電塗装機等を用いて行うことができる。

【0030】次に、本発明の塗膜形成方法で用いられる基材表面に塗装した上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)をハーフベーク処理する。このハーフベーク処理とは、塗装された上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)の表面の粒子を熔融させる加熱処理のことを意味する。ハーフベーク処理を行わない場合、得られる塗膜の外観が低下することとなる。具体的には、75〜140℃で1〜15分間加熱する処理であることが好ましい。

【0031】本発明の塗膜形成方法で用いられるポリエステル樹脂系粉体塗料(B)は、基材表面に塗装した上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)を静電塗装し、ハーフベーク処理した後、その上に静電塗装される。上記ポリエステル樹脂系粉体塗料(B)は、耐候性の観点から、硬化膜厚が20〜80μmとなるように塗装されることが好ましい。この塗装には、上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)と同様に静電塗装が用いられ、公知の静電塗装機等を用いて行うことができる。

【0032】本発明の塗膜形成方法は、上記エポキシ樹脂系粉体塗料(A)及びポリエステル樹脂系粉体塗料(B)を静電塗装した後、得られた未硬化膜を同時に加

熱する塗膜形成方法である。上記加熱は、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) 及びポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を十分に硬化させるために、130～220℃で10～60分行うことが好ましい。

【0033】また、本発明の塗膜形成方法は、いわゆるPDリバース塗装系に用いることができる。この塗装系では、基材に対して最初に粉体塗装が行われ、その後で、粉体塗装では塗装しにくい部分に、つきまわり性を有する電着塗料を用いた塗装が行われる。本発明の塗膜形成方法をPDリバース塗装系に用いる場合には、上記

10 ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) の静電塗装と得られた未硬化膜の同時加熱との間に、上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を塗装して得られた層をハーフベークし、基材全体を電着塗装する工程をさらに含む。

【0034】このハーフベークは、エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) のところで述べた条件と同様に行われることが好ましい。上述のPDリバース塗装系に用いる電着塗料は、特に限定されないが、例えば、アミノ変性エポキシ樹脂と硬化剤としてブロックイソシアネートとを組み合わせたとようなカチオン電着塗料が好ましい。また、電

20 着塗装条件としては、通常の自動車車体に用いられているものが適用できる。

【0035】本発明においては、上述のようにして形成された塗膜の上に、更に、ソリッドカラー塗料、メタリックカラー塗料、クリア塗料等を塗布してもよい。これらは、単独で使用して単層の被膜を形成してもよく、2種以上を用いて複層の被膜を形成してもよい。本発明の塗膜形成方法により形成された塗膜は、上述の塗料と密着性が良好である。

30 【0036】本発明の塗膜形成方法は、防食性、耐候性、耐チップング性が要求される用途、例えば、ガードレールや道路標識等の道路資材；自動車車体；住宅用建材等の塗装に適用することができる。

【0037】本発明の塗膜形成方法においては、エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) を塗装し、ハーフベーク処理した後、ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を塗装しているので、形成される塗膜の耐チップング性及び塗膜外観が良好であり、また、エポキシ樹脂系の塗膜及びポリ

40 エステル樹脂系の塗膜で構成されているので、防食性及び耐候性に優れたものである。更に、本発明の塗膜形成方法においては、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) を静電塗装し、ハーフベーク処理後、更に上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) を静電塗装した後、得られた未硬化膜を同時に加熱する、いわゆる2コート1ベーク方式により塗膜を形成しているので、従来の2コート2ベーク方式と比較すると作業工程を短縮することができ、エネルギーコストを低減することができる。

【0038】また、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) 及び上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) は、それぞれゲル化時間が限定されており、上記エポキシ樹脂系粉

体塗料 (A) と上記記ポリエステル樹脂系粉体塗料

(B) とのゲル化時間の比が、[エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) のゲル化時間] / [ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) のゲル化時間] = 1 / 1 ~ 1 / 5 であるので、これらの塗膜を同時に形成される2コート1ベーク方式で行っても、それぞれの塗膜において硬化収縮を起こすことなく、塗膜外観を向上させることができる。このため、防食性や耐候性をより向上させることができる。また、上記エポキシ樹脂系粉体塗料 (A) 及び上記ポリエステル樹脂系粉体塗料 (B) が粗大粒子を含まないものであるので、更に塗膜外観が良好となる。

【0039】本発明の塗膜は、上記本発明の塗膜形成方法により形成されてなるものである。本発明の塗膜は、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れているので、本発明の塗膜により被覆された塗装物は、ガードレールや道路標識等の道路資材；住宅用建材；自動車車体等の屋外で使用される用途に好適である。

【0040】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0041】製造例1 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂 (エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製) 100重量部、硬化剤 (エピキュア170、油化シェルエポキシ社製) 30重量部、硬化触媒 (キュアゾール2MZ、四国化成工業社製) 0.3重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー (日本スピンドル製造社製) にて約1分間混合し、コニーダー (ブス社製) により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉砕後にアトマイザー (不二パウダル社製) で粉砕し、気流分級機DS-2型 (日本ニューマチック工業社製) で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が62μmであり、180℃におけるゲル化時間が71秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物 (1) を得た。

【0042】製造例2 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂 (エピコート1003F、油化シェルエポキシ社製) 100重量部、硬化剤 (エピキュア170、油化シェルエポキシ社製) 30重量部、硬化触媒 (キュアゾール2MZ、四国化成工業社製) 0.05重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー (日本スピンドル製造社製) にて約1分間混合し、コニーダー (ブス社製) により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉砕後にアトマイザー (不二パウダル社製) で粉砕し、気流分級機DS-2型 (日本ニューマチック工業社製) で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が60μmであり、180℃におけるゲル化時間が285秒であるエポキシ樹脂系粉

体塗料組成物(2)を得た。

【0043】製造例3 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂(エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製)100重量部、硬化剤(エビキュア170、油化シェルエポキシ社製)30重量部、硬化触媒(キュアゾールC17Z、四国化成工業社製)2.4重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約1分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎し、気流分級機DS-2型(日本ニューマチック工業社製)で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が59 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が43秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(3)を得た。

【0044】製造例4 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂(エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製)100重量部、硬化剤(エビキュア172、油化シェルエポキシ社製)30重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約1分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎し、気流分級機DS-2型(日本ニューマチック工業社製)で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が62 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が34秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

(4)を得た。

【0045】製造例5 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂(エピコート1003F、油化シェルエポキシ社製)100重量部、硬化剤(エビキュア170、油化シェルエポキシ社製)30重量部、硬化触媒(キュアゾールC17Z、四国化成工業社製)0.2重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約1分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎し、気流分級機DS-2型(日本ニューマチック工業社製)で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が55 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が442秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(5)を得た。

【0046】製造例6 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂(エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製)100重量部、硬化剤(エビキュア170、油化シェルエポキシ社製)23重量部、硬化剤(エビキ

ュア172、油化シェルエポキシ社製)7重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約1分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎し、気流分級機DS-2型(日本ニューマチック工業社製)で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が65 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が197秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(6)を得た。

【0047】製造例7 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

気流分級工程を省略したこと以外は、製造例1と同様にして、90%体積粒子径が77 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が71秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(7)を得た。

【0048】製造例8 エポキシ樹脂系ジシアンジアミド硬化型粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂(エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製)100重量部、硬化剤(ジシアンジアミド)4重量部、硬化触媒(キュアゾール2MZ、四国化成工業社製)0.5重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン15重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約1分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎し、気流分級機DS-2型(日本ニューマチック工業社製)で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が57 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が92秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(8)を得た。

【0049】製造例9 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂(ファインディックM8024、大日本インキ化学工業社製)50重量部、硬化剤(アダクトB-1540、ヒュルス社製)30重量部、炭酸カルシウム6重量部、二酸化チタン35重量部及び表面調整剤(CF-1056、東芝シリコン社製)0.6重量部をスーパーミキサー(日本スピンドル製造社製)にて約2分間混合し、コニーダー(ブス社製)により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー(不二パウダル社製)で粉碎して、体積平均粒子径が23 μ mであり、180℃におけるゲル化時間が259秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物(1)を得た。

【0050】製造例10 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂(ファインディックM8020、大日本インキ化学工業社製)60重量部、硬化剤(アダクトB-1530、ヒュルス社製)10重量部、硬化触媒(ネオスタンU-100、日東化成社製)0.4重量

10

20

30

40

50

部、炭酸カルシウム5重量部、二酸化チタン30重量部及び表面調整剤（CF-1056、東芝シリコン社製）0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約2分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎して、体積平均粒子径が25μmであり、180℃におけるゲル化時間が195秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（2）を得た。

【0051】製造例11 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂（ファインディックM8020、大日本インキ化学工業社製）60重量部、硬化剤（アダクトB-1530、ヒュルス社製）10重量部、硬化触媒（ネオスタンU-100、日東化成社製）0.5重量部、炭酸カルシウム5重量部、二酸化チタン30重量部及び表面調整剤（CF-1056、東芝シリコン社製）0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約2分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎して、体積平均粒子径が25μmであり、180℃におけるゲル化時間が150秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（3）を得た。

【0052】製造例12 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂（ファインディックM8020、大日本インキ化学工業社製）60重量部、硬化剤（アダクトB-1530、ヒュルス社製）10重量部、硬化触媒（ネオスタンU-100、日東化成社製）0.15重量部、炭酸カルシウム5重量部、二酸化チタン30重量部及び表面調整剤（CF-1056、東芝シリコン社製）0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約2分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎して、体積平均粒子径が21μmであり、180℃におけるゲル化時間が490秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（4）を得た。

【0053】製造例13 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

粉碎機を遠心式粉碎機ZM-1000（日本精機製作所製）を用いたこと以外は、製造例9と同様にして、90%体積粒子径が39μmであり、180℃におけるゲル化時間が259秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（5）を得た。

【0054】製造例14 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂（ファインディックM8020、大日本インキ化学工業社製）60重量部、硬化剤（アダクト

B-1530、ヒュルス社製）10重量部、硬化触媒（ネオスタンU-100、日東化成社製）0.10重量部、炭酸カルシウム5重量部、二酸化チタン30重量部及び表面調整剤（CF-1056、東芝シリコン社製）0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約2分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎して、体積平均粒子径が22μmであり、180℃におけるゲル化時間が560秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（6）を得た。

【0055】製造例15 エポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂（エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製）100重量部、硬化剤（エピキュア170、油化シェルエポキシ社製）23重量部、硬化剤（エピキュア172、油化シェルエポキシ社製）7重量部、炭酸カルシウム5重量部及び二酸化チタン20重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約1分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎して、体積平均粒子径が25μmであり、180℃におけるゲル化時間が197秒であるエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（9）を得た。

【0056】製造例16 ポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造

ポリエステル樹脂（ファインディックM8020、大日本インキ化学工業社製）60重量部、硬化剤（アダクトB-1530、ヒュルス社製）10重量部、硬化触媒（ネオスタンU-100、日東化成社製）0.4重量部、炭酸カルシウム5重量部、二酸化チタン30重量部及び表面調整剤（CF-1056、東芝シリコン社製）0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約2分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約100℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎し、気流分級機DS-2型（日本ニューマチック工業社製）で粗大粒子を分級して、90%体積粒子径が64μmであり、180℃におけるゲル化時間が195秒であるポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（7）を得た。

【0057】製造例1～16において、粉体塗料組成物の体積平均粒子径及び90%体積粒子径は、以下の粒度分布計を用い、以下の条件にて測定した。

粒度分布計：日機装社製マイクロトラックHRA X-100

解析ソフト：MICROTRAC D. H. S. X100 Data Handling System SD-9300PRO-100

計測条件：Particle Transparenc

yをreflect

試料分散条件：0.1%界面活性剤水溶液50gに試料0.5gを入れ、超音波洗浄機（SILENTSONIC UT-105、シャープ社製）で3分間分散したものを測定試料とした。

【0058】製造例1～16において、ゲル化時間は、ゲル化試験器（日新科学社製）を用いて180℃の条件で測定した。

【0059】実施例1

0.8mm厚のりん酸亜鉛処理鋼板に第1層として製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）を、硬化膜厚 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように静電塗装し、続いて、100℃で5分間ハーフベーク処理し、室温にて冷却した。更にその上に、第2層として製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）を硬化膜厚 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように静電塗装し、180℃で25分間熱風乾燥炉にて加熱し、塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0060】実施例2

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例6で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（6）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0061】実施例3

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例3で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（3）を用い、製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例10で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（2）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0062】実施例4

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例7で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（7）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0063】実施例5

製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例13で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（5）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0064】実施例6

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例8で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（8）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0065】比較例1

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例2で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（2）を用いたこと以外は、実施例1と同

様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0066】比較例2

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例3で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（3）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0067】比較例3

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例4で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（4）を用い、製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例11で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（3）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0068】比較例4

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例5で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（5）を用い、製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例12で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（4）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0069】比較例5

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例2で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（2）を用い、製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例14で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（6）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0070】比較例6

製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例15で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（9）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0071】比較例7

製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例16で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（7）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を作製した。

【0072】比較例8

ハーフベーク処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗膜を形成し、試験板を得た。

【0073】製造例17 特開平6-304519号公報に記載のエポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造

エポキシ樹脂（エピコート1004F、油化シェルエポキシ社製）100重量部、硬化剤（アジピン酸ジヒドラジド）6重量部、二酸化チタン50重量部、カーボンプラック1重量部及びベンゾイン0.5重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約1分間混合

し、コニーダー（ブス社製）により約 95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎し、気流分級機 DS-2 型（日本ニューマチック工業社製）で粗大粒子を分級することで、90%体積粒子径が 60 μm で、180℃におけるゲル化時間が 210 秒のエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（A-1）を得た。

【0074】製造例 18 特開平 6-304519 号公報に記載のポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造
 ポリエステル樹脂（ER6570、日本エステル社製）60 重量部、硬化剤（アダクト B-1530、ヒュルス社製）12 重量部、二酸化チタン 30 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.6 重量部、表面調製剤（モダフロ-、三菱モンサント化成社製）0.6 重量部及びベンゾイン 0.3 重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約 1 分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約 95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎し、体積平均粒子径が 24 μm で、180℃におけるゲル化時間が 50 秒のポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（B-1）を得た。

【0075】比較例 9

製造例 1 で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例 17 で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（A-1）を用い、更に、製造例 9 で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例 18 で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（B-1）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成し、試験板を得た。

【0076】製造例 19 特開平 6-256692 号公報に記載のエポキシ樹脂系粉体塗料組成物の製造
 エポキシ樹脂（エピコート 1004F、油化シェルエポキシ社製）100 重量部、硬化剤（エピキュアー 108FF、油化シェルエポキシ社製）7 重量部、二酸化チタン 20 重量部、ケイ酸マグネシウム 40 重量部及び表面調整剤（アクロナール 4F、BAS F社製）1 重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約 1 分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約 95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎し、気流分級機 DS-2 型（日本ニューマチック工業社製）で粗大粒子を分級することで、90%体積粒子径が 65 μm で、180℃におけるゲル化時間が 175 秒のエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（A-2）を得た。

【0077】製造例 20 特開平 6-256692 号公報に記載のポリエステル樹脂系粉体塗料組成物の製造
 ポリエステル樹脂（ファインディック M8010、大日本インキ化学工業社製）60 重量部、硬化剤（アダクト B-1530、ヒュルス社製）18 重量部、二酸化チタン 18 重量部及び表面調製剤（アクロナール 4F、BA

SF 社製）0.6 重量部をスーパーミキサー（日本スピンドル製造社製）にて約 1 分間混合し、コニーダー（ブス社製）により約 95℃の条件で熔融混練した。室温で冷却し、粗粉碎後にアトマイザー（不二パウダル社製）で粉碎し、体積平均粒子径が 26 μm で、180℃におけるゲル化時間が 820 秒のポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（B-2）を得た。

【0078】比較例 10

製造例 1 で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物

（1）の代わりに製造例 19 で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物（A-2）を用い、更に、製造例 9 で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（1）の代わりに製造例 20 で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物（B-2）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗膜を形成し、試験板を得た。

【0079】なお、製造例 17～20 において、粉体塗料組成物の体積平均粒子径、90%体積粒子径及びゲル化時間は、製造例 1～16 と同様にして測定した。

【0080】実施例 1～6 及び比較例 1～10 で得られた試験板について、塗膜の外観を目視によるブツ、歪み、縮み、表面粗さで評価し、耐チップング性、耐食性及び耐候性を評価した。

【0081】塗膜の外観の評価

塗膜のブツ、歪み、縮みを以下の評価基準に従って目視で評価した。結果を表 1 に示した。また、塗膜表面の粗さを表面粗さ形状測定器を用いて測定し、Ra 値で評価した。

【0082】（i）ブツの評価基準

○：ブツがなく平滑である
 △：若干のブツはあるが、実用上問題がない
 ×：ブツが多く、実用上問題がある

（ii）歪みの評価基準

○：歪みがなく平滑である
 △：若干の小さな歪みはあるが、実用上問題がない
 ×：大きな歪みが多く、実用上問題がある

（iii）縮みの判断基準

○：縮みがなく平滑である
 △：若干の縮みはあるが、実用上問題がない
 ×：縮みが多く、実用上問題がある

【0083】（iv）表面粗さの評価

表面粗さ形状測定器（サーフコム 470A、東京精密社製）を用いて Ra 値を測定した。Ra 値の測定は、カットオフ値 0.8 mm、走査速度 0.3 mm/秒で行った。測定値を表 1 に示した。なお、Ra 値が 0～0.5 μm のものは塗膜外観が良好であり、Ra 値が 0.5 μm を超え 0.8 μm 以下のものは実用上問題がないものである。

【0084】耐チップング性の評価

0℃に保温した実施例 1～6 及び比較例 1～10 の試験板に、7 号砕石 50 g を試験板に対して垂直の方向から

4 kg/cm² のエア圧で吹き付け、試験板の塗膜の剥がれを以下の基準に従って評価した〔耐チップング性(1)〕。また、実施例1～6及び比較例1～10の試験板の塗膜上に、更に、溶剤型カラーコート塗料(スーパーラック M-100ブラック、日本ペイント社製)を乾燥膜厚15±5 μmとなるように塗布し、室温で10分間セッティング放置し、次いで溶剤型クリアーコート塗料(スーパーラック O-100クリアー、日本ペイント社製)を乾燥膜厚30±5 μmとなるように塗布し、室温で10分間セッティング放置した後に、140℃で20分間の焼き付け硬化をして、複合塗膜を形成させたものについても、同様に耐チップング性を評価した〔耐チップング性(2)〕。それぞれの結果を表1に示した。

○：素地まで達する剥がれがない

△：素地まで達する剥がれの大きさが2 mm角程度以下のものが1～2箇所ある

×：素地まで達する剥がれの大きさが2 mm角程度以下*

*のものが3箇所以上あるか又は素地まで達する剥がれの大きさが2 mm角程度以上のものがある

【0085】耐食性の評価

実施例1～6及び比較例1～10の試験板を用いて、JIS K 5400 9.1の装置及び条件で500時間のテストを行った。評価結果は、カッターナイフのカット部からの錆の進行距離(mm)で表した。結果を表1に示した。なお、錆の進行距離が1 mm以下のものを合格レベルとした。

10 【0086】耐候性の評価

実施例1～6及び比較例1～10の試験板を用いて、JIS K 5400 9.8.1の装置及び条件で500時間のテストを行った。評価結果は、60°グロスの保持率で表した。結果を表1に示した。なお、60°グロスの保持率が70%以上のものを合格レベルとした。

【0087】

【表1】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
第1層	第2層	第3層	第4層	第5層	第6層	第7層	第8層	第9層	第10層	第11層	第12層	第13層	第14層	第15層	第16層
90%体積粒子 径 (μm)	71	65	59	77	62	57	60	59	82	55	60	62	64	60	65
ゲル化時間 (秒) (A)	23	23	25	23	39	23	23	23	23	21	22	25	23	24	26
体積平均粒子 径 (μm) (B)	259	259	195	259	259	259	259	259	150	490	560	197	259	50	820
ゲル化時間 (秒) (B)	1.0/3.6	1.0/1.3	1.0/4.5	1.0/3.6	1.0/3.6	1.0/2.8	1.1/1.0	1.0/3.0	1.0/4.4	1.0/1.1	1.0/2.0	1.0/2.8	1.0/1.3	1.0/3.6	1.0/4.7
ゲル化時間比 (A)/(B)	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.3	0.6	0.6	1.1	0.3	0.2	0.9	0.2	1.5	0.3
Ra (μm)	0.3	0.3	0.4	0.5	0.7	0.3	0.6	0.6	1.1	0.3	0.2	0.9	0.2	1.5	0.3
ブツ	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
歪み	○	○	○	○	○	○	×	○	○	△	○	○	○	×	○
絞り	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
耐チッピング性(1)	○	○	○	○	○	△	×	×	○	×	×	×	×	×	×
耐チッピング性(2)	○	○	○	○	○	△	×	×	○	×	×	×	×	×	×
耐食性 (mm)	0.5	0.4	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.7	0.8	3.8	3.1	0.3	2.6	0.5	2.0
耐食性 (%)	84	88	85	76	81	84	79	88	83	59	44	13	88	83	92

【0088】以上のことから、2層の塗膜がいずれもエポキシ樹脂系粉体塗料からなるもの（比較例6）及び2層の塗膜がいずれもポリエステル樹脂系粉体塗料からなるもの（比較例7）では、耐候性や耐食性が不十分となることが判った。また、第1層がエポキシ樹脂系粉体塗料からなり、第2層がポリエステル樹脂系粉体塗料からなるものであっても、比較例4のように第1層を形成する粉体塗料のゲル化時間が400秒を超えるものや、比較例5及び比較例10のように第2層を形成する粉体塗料のゲル化時間が500秒を超えるものは、耐チッピング性、耐食性及び耐候性ともに不十分であることが判った。

【0089】比較例8は、第1層塗装後にハーフバーク処理を行わずに第2層を塗装するため、第2層の塗装時に第2層の粉体塗料が第1層の粉体塗料中に潜り込むという現象が発生し、塗膜のRaが低下することが判った。

た。

【0090】比較例1、比較例2及び比較例9は、第1層及び第2層を形成する粉体塗料のゲル化時間の比(A)/(B)が1/1～1/5の範囲外であるので、塗膜にブツが生じたり、縮みが生じたりして、塗膜外観が悪く、また、耐チッピング性も不十分であることが判った。なお、比較例3は、ゲル化時間の比(A)/(B)は上記範囲内であるものの、第1層を形成する粉体塗料のゲル化時間が40秒未満であるので、塗膜の表面が粗く、実用的ではないことが判った。

【0091】また、塗膜外観、耐食性、耐候性、耐チッピング性のいずれも良好であった実施例1～6は、試験板に、更に、カラーコート塗料を塗布し、ついでクリアーコート塗料を塗布した後加熱硬化して複合塗膜を形成させた場合にも、耐チッピング性が良好であったことから、これらの塗料との密着性が良好であり、耐チッピン

グ性を有するプライマーとしても実用的なものであることが判った。

【0092】実施例7

0.8mm厚のリン酸亜鉛処理鋼板の一部をマスキングテープにてマスクした後、第1層として製造例1で得られたエポキシ樹脂系粉体塗料組成物(1)を硬化膜厚 $30 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように静電塗装し、 100°C で5分間ハーフバーク処理し、室温にて冷却した。さらにその上に、第2層として製造例9で得られたポリエステル樹脂系粉体塗料組成物(1)を硬化膜厚 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ となるように静電塗装し、 100°C で5分間ハーフバーク処理した後、再び室温にて冷却した。続いてマスキングテープを剥がし、カチオン電着塗料(パワートップV-50、日本ペイント社製)を 28°C に設定した電着浴中において、更にこの基材全体に塗装電圧230Vで3分間電着塗装し、水洗した。このようにして得られた2種の粉体塗料と電着塗料で塗装された鋼板を 180°C で25*

*分間熱風乾燥炉にて加熱し、塗膜を形成し、試験板を作成した。

【0093】得られた試験板は、粉体塗装が施された部分以外、例えば、マスキングしていた部分や粉体塗装された面の裏面は電着塗装が施されており、それぞれの塗膜外観は目視で問題ないものであった。

【0094】

【発明の効果】本発明の塗膜形成方法は、上述の構成よりなるので、塗装工程を短縮することができ、エネルギーコストを低減することができる2コート1バーク方式で防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れた塗膜を形成することができ、金属材料等の塗装におけるプライマーや上塗り塗料等として好適に使用することができる。また、本発明の塗膜は、防食性、耐候性、耐チップング性及び塗膜外観に優れているので、ガードレールや道路標識等の道路資材、住宅用建材、自動車車体等の屋外で使用される用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 3 2 B 27/38

識別記号

F I

B 3 2 B 27/38